

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **56090849 A**

(43) Date of publication of application: **23.07.81**

(51) Int. Cl

**C08L 53/02
C09J 3/12
// B32B 27/28**

(21) Application number: **54167551**

(22) Date of filing: **25.12.79**

(71) Applicant: **IDEMITSU PETROCHEM CO
LTDJAPAN STYRENE PAPER CO
LTD**

(72) Inventor: **YOSHIMURA SHOHEI
KURAMOCHI HIROYUKI
ARAMAKI RYUZO
MISASA MITSUGI
YASUIKE TETSUO
YAMADA TOYOKAZU**

(54) **ADHESIVE COMPOSITION**

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the hot-melt adhesiveness, the transparency, the extrusion moldability and the thermoformability of a compsn. by blending a radial styrene-butadiene block copolymer with a straight-chain isoprene-styrene block copolymer rubber.

CONSTITUTION: A radial styrene-butadiene block copolymer is blended with a straight-chain isoprene-styrene block copolymer rubber having excellent transparency and hot-melt adhesiveness to obtain the desired adhesive compsn. in which extrusion moldability and thermoformability are improved without deteriorating transparency and adhesiveness. Further, the compsn. has excellent impact resistance and moderate rigidity so that the compsn. is suitable for use in bonding between various synthetic resins. Said radial copolymer is expressed by the formula [wherein S is styrene polymer segment, B is butadiene polymer segment; X is a residual group of a binder having (n) functional groups and wherein each of (n) (S-B) branches is bonded to the binder through B].

(S - B) n X

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—90849

⑩ Int. Cl.³
C 08 L 53/02
C 09 J 3/12
// B 32 B 27/28

識別記号
C E J

府内整理番号
7167—4 J
7016—4 J
7166—4 F

⑬ 公開 昭和56年(1981)7月23日
発明の数 1
審査請求 未請求
(全 6 頁)

④ 接着性組成物

② 特願 昭54—167551

② 出願 昭54(1979)12月25日

⑦ 発明者 吉村正平

富岡市一の宮426の4

⑦ 発明者 倉持博行

東京都渋谷区本町1の37の3

⑦ 発明者 荒牧隆三

平塚市四之宮131

⑦ 発明者 三笹貢

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1218

の2

⑦ 発明者 安池徹郎

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1218
の2

⑦ 発明者 山田豊和

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1218
の2

⑦ 出願人 出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内三丁目1
番1号

⑦ 出願人 日本スチレンペーパー株式会社
東京都千代田区内幸町二丁目1
番1号

⑦ 代理人 弁理士 小関孝次

明細書

1. 発明の名称

接着性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 直鎖状イソブレン-ステレンブロック共重

合体ゴムに放射状ステレン-ブタジエンブロック

共重合体を配合してなる接着性組成物。

(2) 放射状ステレン-ブタジエンブロック共重

合体が一般式、 $(S-B)^n X$ (式中、 Sは

ステレン重合体セグメントを、 Bはブタジエン

重合体セグメントを、 Xは2個の官能基を有

する結合剤の残基を、 nは3以上の整数を示

す)で表わされる共重合体である特許請求の

範囲第1項記載の接着性組成物。

(3) 放射状ステレン-ブタジエンブロック共重

合体のステレン成分の含有量が50ないし85

重量%である特許請求の範囲第1項または第

2項記載の接着性組成物。

(4) 直鎖状イソブレン-ステレンブロック共重

合体ゴムが、イソブレン重合体ブロックの両

末端にステレン重合体ブロックを有する共重

合体ゴムである特許請求の範囲第1項ないし

第5項記載の接着性組成物。

(5) 直鎖状イソブレン-ステレンブロック共重

合体ゴム中のステレン成分の含有量が5ない

し40重量%である特許請求の範囲第1項な

いし第4項記載の接着性組成物。

(6) 放射状ステレン-ブタジエンブロック共重

合体の配合割合が配合後の全重量に対し10

ないし 50 重量% である特許請求の範囲第 1 項ないし第 5 項記載の接着性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、透明性およびホットメルト接着性にすぐれる直鎖状イソブレン-ステレンブロック共重合体ゴムの押出成形性および熱成形性の改良に関するものである。

従来、直鎖状イソブレン-ステレンブロック共重合体ゴムは、透明性にすぐれ、ポリオレフィン、ポリアミド、モノビニル芳香族化合物の重合体などの各種合成樹脂に対するホットメルト接着剤として用いられているが、押出成形性および熱成形性が良くないという欠点があつた。したがつて、これを共押出成形による複層構造

待開昭56- 90849(2)
体の接着層として用いると、成形中に押出量が変動し、成形が難しくなり、得られる複層構造体が熱成形時に偏肉や変形を生じやすいという問題があつた。これを解決するため、ポリステレンなどを配合することが試みられているが、配合により透明性が低下し、使用上支障をきたすことがある。

本発明者らは、かかる問題を解消せんと徹底研究を重ねた結果、直鎖状イソブレン-ステレンブロック共重合体ゴムに放射状ステレン-ブタジエンブロック共重合体を配合すれば、押出成形性と熱成形性が向上し、しかも直鎖状イソブレン-ステレンブロック共重合体ゴムの透明性とホットメルト接着性を損うことがないとい

- 3 -

- 4 -

うことを見出し、本発明を完成するに至つた。

本発明における直鎖状イソブレン-ステレンブロック共重合体ゴムとしては、その構造上、イソブレン重合体ブロックの両末端にステレン重合体ブロックを配したもののが好適である。また、ステレン成分を 5 ないし 40 重量% 含有するものが好ましい。ステレン成分の含有量が 5 重量% 未満、あるいは 40 重量% を越えると、いずれもホットメルト接着性が低下する傾向にある。

本発明における放射状ステレン-ブタジエンブロック共重合体としては、その構造上一般式、 $(S-B)_n X$ で表わされる共重合体が好ましい。ここに、S はステレン重合体セグメントを、B はブタジエン重合体セグメントを、X は n 個

の官能基を有する結合剤の残基を、n は 3 以上の整数を示し、n 個の (S-B) 分枝はそれぞれブタジエン重合体セグメント B 側で結合剤 X と結合している。この放射状ステレン-イソブレンブロック共重合体は、米国特許第 3,261,585 号に記載されているように、ユーブチルリチウムなどの有機リチウム開始剤を用いてステレンおよびブタジエンを順次リヒング重合し、ついでブタジエン重合体セグメントの活性末端と 3 個以上の官能基を有する結合剤とを反応させて製造することができる。

結合剤としては、分子中に 3 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化亜麻仁油やエポキシ化液状ポリブタジエン、1,2,5,6,9,10-ト

- 5 -

- 6 -

リエホキシテカンのごときホリエボキシド、トリ(1-アジリジニル)ホスフィンオキシドのごときホリアジリジニル化合物、ベンゼン-1,2,4-トリイソシアネートのごときポリイソシアネート、1,4,7-ナフタレントリカルボキシアルデヒドのごときホリアルデヒド、四塩化硅素のごときポリハライド、1,4,9,10-アントラセンナトラオンのごときポリケトンなどが好適である。

本発明における放射状ステレン-ブタジエンフロック共重合体は、ステレン成分を50ないし85重量%、とくに60ないし80重量%含有する共重合体が透明性、押出成形性および熱成形性の面から好適である。ステレン成分の含

持開昭56-90849(3)
有量が50重量%未満のものは、透明性や押出成形性、熱成形性が低下し、ステレン成分の含有量が85重量%を越えるものは、ホットメルト接着性を低下させる傾向がある。

さらに、本発明における接着性組成物は、放射状ステレン-ブタジエンプロック共重合体の配合割合が10ないし50重量%であることが、ホットメルト接着性、耐衝撃性、押出成形性および熱成形性の面から好ましい。放射状ステレン-ブタジエンプロック共重合体の配合割合が10重量%未満の場合は押出成形性および熱成形性に劣り、これが50重量%を越える場合にはホットメルト接着性が低下する傾向にある。

本発明の接着性組成物はすぐれたホットメル

- 7 -

- 8 -

ト接着性と透明性、押出成形性、熱成形性を有するほか、耐衝撃性にすぐれ、適度の剛性を備えているから、各種合成樹脂層間の接着に好適である。本発明の接着性組成物は、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン、ナイロン6などのポリアミド、ポリスチレンなどのモノビニル芳香族化合物の重合体の接着に用いることができるほか、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン重合体、ブタジエン-ステレン共重合体、イソブレン-ステレン共重合体などの共役ジエンとモノビニル芳香族化合物の共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物などのオレフィン

ンとビニルエステルの共重合体のけん化物、あるいはアクリロニトリル-ブタジエン-ステレン共重合体の接着にも用いることができ、とくに上記の相異なる三種以上の合成樹脂から適宜構成される透明な多層構造体の共押出成形用接着層として使用すれば、熱成形性の良い包装容器用素材が得られ、その効果を如例なく發揮するものである。

つぎに、本発明を実験例および比較例によりさらに具体的に説明する。

実施例 1.

中间層としてエチレン成分の含有率40モル%、けん化度99.5%、極限粘度0.92L/gのエチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物を

- 9 -

- 10 -

20 μの厚さで、一方の表面層として密度 0.926 g/cm³、メルトイントンデックス 209/10 μの低密度ポリエチレンを 50 μの厚さで、他方の表面層としてステレン成分を 70 重量% 含有するメルトイントンデックス 329/10 μの放射状ステレン-ブタジエンブロック共重合体を 380 μ の厚さで、さらに各層間の接着層としてステレン成分を 15 重量% 含有しイソブレン重合体ブロックの両末端にスチレン重合体ブロックを配したメルトイントンデックス 129/10 μの直鎖状イソブレン-ステレンブロック共重合体ゴム 85 重量% とステレン成分を 60 重量% 含有するメルトイントンデックス 269/10 μの放射状ステレン-ブタジエンブロック共重合体 15 重量% と

- 11 -

直鎖状イソブレン-ステレンブロック共重合体ゴム 75 重量% とステレン成分の含有量を 70 重量% としたメルトイントンデックス 329/10 μ の放射状ステレン-ブタジエンブロック共重合体 25 重量% とからなる配合物を用いる他は、実施例 1 と同様にして多層シートを成形した。

この多層シートについて、その構造と諸特性の測定結果を第 1 表と第 2 表に示す。

実施例 3

接着層としてステレン成分の含有量を 35 重量% としたメルトイントンデックス 1169/10 μ の直鎖状イソブレン-ステレンブロック共重合体ゴム 60 重量% と、ステレン成分の含有量を 80 重量% としたメルトイントンデックス 259/10 μ

特開昭 56-90849(4) からなる配合物を各 25 μ の厚さで、それぞれ多層成形用 T ダイを用いて共押出成形し、厚さ 0.5 mm の多層シートを得た。

ここで、上記二種の放射状ステレン-ブタジエンブロック共重合体には、いずれも結合剤として分子中に約 5 個のエボキシ基を有するエボキシ化亜麻仁油を使用し、約 5 個のステレン-ブタジエン共重合体ブロックの分枝を有するものを使用した。

この多層シートについて、その構造を第 1 表に示し、その諸特性の測定結果を第 2 表に示す。

実施例 2

接着層としてステレン成分の含有量を 25 重量% としたメルトイントンデックス 139/10 μ の

- 12 -

の放射状ステレン-ブタジエンブロック共重合体 40 重量% との配合物を用いる他は、実施例 1 と同様にして多層シートを成形した。

この多層シートについて、その構造と諸特性の測定結果を第 1 表と第 2 表に示す。

実施例 4

接着層として実施例 2 で用いた混合物を用い、一方の表面層として密度 0.9159 g/cm³、メルトイントンデックス 459/10 μ のポリプロピレン、他方の表面層としてメルトイントンデックス 259/10 μ のポリステレンを用いる他は、実施例 1 と同様にして多層シートを成形した。

この多層シートについて、その構造と諸特性の測定結果を第 1 表と第 2 表に示す。

- 13 -

- 14 -

实施例 5

中間層としてナイロン6を用い、表面層とし
ては実施例4と同じくポリプロピレンとポリス
チレンをそれぞれ用いる他は、実施例1と同様
にして多層シートを成形した。

この多層シートについて、その構造と諸特性の測定結果を第1表と第2表に示す。

比例 1.

接着層としてステレン成分を25重量%含有し、イソブレン重合体ブロックの両末端にステレン重合体ブロックを配したメルトインデックス139/100の直鎖状イソブレン-ステレンブロック共重合体ゴムを用いる他は、実施例1と同様にして多層シートを成形した。

- 15 -

この多層シートについて、その構造と諸特性の測定結果を第1表と第2表に示す。

の測定結果を第1表と第2表に示す。

比較例 2

接着層として、メルトイントンクス 259/10由
のポリステレン 25 重量%と比較例 1. で用いた
直鎖状イソブレン-ステレンブロック共重合体
ゴム 7.5 重量%とからなる配合物を用いる他は、
実験例 1. と同様にして多層シートを成形した。

この多層シートについて、その構造と諸特性の測定結果を第1表と第2表に示す。

比較們 三

接着層として比較例2で用いた配合物を用い
る他は、実施例3と同様にして多層シートを成
形した。

- 14 -

多層構造体		接着力層(1)		中間層		表面層(2)		直鎖状スチレン-ブタジ エンプロック共重合体		放熱状スチレン-ブタジ エンプロック共重合体	
								ステレン成分 含有量	配合割合	ステレン成分 含有量	配合割合
実験 1	低密度ポリエチレン	エチレン-酢酸ビニル共重合体 のけん化物				放熱状スチレン-ブタジエン-ブロック共重合体	1.5	6.0	1.8		
実験 2		"	"	"	"	放熱状スチレン-ブタジエン-ブロック共重合体	2.5	7.0	2.5		
実験 3	ポリプロピレン					放熱状スチレン-ブタジエン-ブロック共重合体	3.5	8.0	4.0		
実験 4		"	"	"	"	ポリスチレン	2.5	7.0	2.5		
実験 5		"	"	"	"	ナイロン 6	1.5	6.0	1.5		
比較例 1	低密度ポリエチレン	エチレン-酢酸ビニル共重合体 のけん化物				放熱状スチレン-ブタジエン-ブロック共重合体	2.5	-	0		
比較例 2		"	"	"	"	ポリスチレン-2.5%ヒストラレン共重合体	2.5	-	0		
比較例 3	ポリプロピレン					ポリスチレン-2.5%ヒストラレン共重合体	2.5	-	0		
	ポリプロピレン					ポリスチレン	ナイロン 6	ポリスチレン	比較例 2 と同じ	ポリスチレン	比較例 2 と同じ

	透明性(%)		接着力(gf/25mm幅)		押出成形性	熱成形性
	全光緑透 通率	屈度	表面層(1)と 中間層	表面層(2)と 中間層		
実 施 例	1. 9.5	2.3	740	480	良	良
	2. 8.8	3.0	650	420	✓	✓
	3. 7.8	3.5	530	380	✓	✓
	4. 9.4	1.8	550	440	✓	✓
	5. 7.9	4.0	550	460	✓	✓
比 較 例	1. 9.2	2.2	740	460	不可	不良
	2. 7.2	6.8	480	400	可	良
	3. 7.0	5.9	500	440	✓	✓

なお、実施例および比較例において、マルトインデックスは J I B K 6 8 7 0に基づいて測定し、第2表に示す多層シートの諸特性は以下の方法で測定し、あるいは良否を判定した。

(1) 透明性 ……ASTM D 1 0 0 3

-19-

(5) 押出成形性

押出成形性は、多層シートの共押出成形時ににおける押出量の変動が 10%未満の場合に良、10ないし50%の場合に可、50%を超える場合に不可と判定した。

(4) 熱成形性

熱成形性は、得られた多層シートを用いて、上部に外径 150mm の鈎部を有し、底部の外径 105mm、深さ 45mm、周壁を横断面波形とした楕状容器を真空成形し、成形サイクルの速度、成形品の偏肉および変形の有無を観測し、同一厚さのポリスチレンシートと同程度かそれよりすぐれる成形結果が得られた場合に良、それより劣る場合に不良と判定した。

特許出願人 出光石油化學株式会社

日本ステレンペーパー株式会社

代理人 弁理士 小国孝次

-20-